

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-195353

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

(21)Application number : 09-361488

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 26.12.1997

(72)Inventor : PAGE LORETTA ANN GREZZO
MA SHEAU-HWA
SPINELLI HARRY JOSEPH
PEARLSTINE KATHRYN AMY
ANTON WAIFONG LIEW

(30)Priority

Priority number : 96 774991 Priority date : 27.12.1996 Priority country : US

(54) INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve resistance to water and staining, color saturation, pen characteristic and dispersion stability, by incorporating, in an aqueous carrier medium, a colorant insoluble in the medium, a polymer dispersant and a straight chain polymer additive selected from among a water-soluble elastomeric block polymer, a cationic polymer and the like.

SOLUTION: (a) An aqueous carrier medium is a mixture of water and one or more of organic solvents, for example, a mixture of water and a polyhydric alcohol. This component has a water content of 60 to 95wt.% and accounts for 70 to 99.8wt.% of the total ink composition. (b) A colorant is a dye and a pigment which is insoluble in component (a) and accounts for 1 to 8wt.% of the total ink composition. (c) A component which is a random polymer, such as a block copolymer, or a structured polymer accounts for 0.1 to 8wt.% of the total ink composition. (d) A straight chain polymer additive selected from among a water-soluble elastomeric ABA block polymer and the like accounts for 1 to 12wt.% of the total ink composition. This composition is prepared by compounding (a), (b), (c) and (d) components in respective amounts an amntioned above and is suitably used for an ink jet printer, especially a thermal ink jet printer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3122405

[Date of registration] 20.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3122405号
(P3122405)

(45) 発行日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(24) 登録日 平成12年10月20日 (2000.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

請求項の数1 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-361488
(22) 出願日 平成9年12月26日 (1997.12.26)
(85) 公開番号 特開平10-195353
(43) 公開日 平成10年7月28日 (1998.7.28)
審査請求日 平成10年1月6日 (1998.1.6)
(31) 優先権主張番号 08/774,991
(32) 優先日 平成8年12月27日 (1996.12.27)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミントン、マーケット・ストリート1007
(72) 発明者 ロレッタ アン グレゾ ペイジ
アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク ホースシュー ロード112
(74) 代理人 100077481
弁理士 谷 義一 (外3名)
審査官 井上 千弥子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 水性担体媒質と、
(b) 該水性担体媒質に不溶性である着色剤と、
(c) ポリマー分散剤と、
(d) (i) 水溶性のエラストマー性ABAブロックポリマーであって、そこにおいて、Bブロックが<0℃のT_gおよび>10の重合度を有するエラストマー性ポリマーを含有し、かつAブロックが>10℃のT_gおよび<20の重合度を有する非エラストマー性のアクリル系またはメタクリル系ポリマーを含有する水溶性エラストマー性ABAブロックポリマー、および
(ii) 水分散性のβ-ジクテンポリマー、
からなる群から選ばれる直鎖状ポリマー添加剤と、
を含有し、
前記直鎖状ポリマー添加剤が0.5から20重量%含有

2

されていることを特徴とするインクジェットインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットプリンター用水性インクに関し、さらに詳細には、耐汚れ性を改善し、色範囲を増加し、塗布したインクのブリードを低減するための添加剤として直鎖状ポリマーを含有する水性インクジェットインクに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット印刷は、電気信号にตอบสนองして紙や透明フィルム等の基材上に、インク小滴が付着するノンインパクト印刷プロセスである。インクジェットプリンターは、比較的静かな動作性に加えて、低コストおよびプリントの高品質性のため、コンピューターと共に使用される他のプリンターよりも一般的なオプショ

ンになっている。

【0003】染料および顔料の双方が、インクジェットプリンター用のインク着色剤として使用されている。染料ベースのインクは、概して色特性において優れているが、顔料ベースのインクと比べていくつかの欠点を有している。染料は、通常水溶性であり、基材上で乾燥した後も水溶性のままである。それらはこぼれた水により容易に再溶解し、画像はフルトペンマーカーと接触するとよれる。さらに、染料は顔料と比べて耐光性が劣り、オフィスの照明下でさえ退色することが知られている。したがって、染料ベースのインクは、耐水性および高い耐光性が要求される用途での使用には不適当な場合が多い。顔料は、顔料分散液が凝集や沈降に対して安定とすることができる限り、好ましい着色剤である。

【0004】水ベースの顔料は当業界では公知であり、絵の具等のフィルムを種々の基材に塗布するのに商業的に使用されてきた。顔料分散液は、一般的に非イオン性またはイオン性の技術により安定化される。非イオン性の技術を用いる場合、顔料粒子は、水に広がり、かつエントロピー的あるいは立体反発的に安定化する、水溶性で親水性の部分を持つポリマーにより安定化される。この目的にとって有用な代表的ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、セルロース系(celulose)、エチレンオキシド修飾フェノールおよびエチレンオキシド/プロピレンオキシドポリマーが挙げられる。非イオン性の技術は、pHの変化またはイオンの混在に対しては非感受性であるが、最終製品が水感受性である多くの用途には大変不都合である。したがって、インクの塗布などに使用される場合、顔料は水分に曝されたり、手で取り扱うような機械的作用により汚れる傾向がある。半透明のインクを含有するフルトペンを用いる“ハilight(highlighting)”テキストは、特に画像にダメージを与える。この理由は、ハilightインク中の溶剤がテキストを汚し、機械的作用が印刷を汚すためである。また、顔料含有インク系は、染料ベースのインク系に比べて粘度が低い傾向があり、ベンゾリフィス上のインクの凝固(crust)、ペンレジスターを覆ったりしてしまうことにより、ペン性能が低い傾向がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、現在、良好な耐水性、耐汚れ性、高彩度および良好なペン性能を有するインクジェットインクが必要とされている。特に、顔料ベースのインクでは、耐水性および耐汚れ性を改善すると同時に、分散安定性を維持することが必要とされている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、

- (a) 水性担体媒質と；
- (b) 該水性担体媒質に不溶性である着色剤と；
- (c) ポリマー分散剤と；

(d) (i) エラストマー性のBブロックと非エラストマー性のAブロックとを含有するエラストマー性ABAブロックポリマーであって、上記Bブロックが、 $<0^{\circ}\text{C}$ のT_gおよび >10 の重合度を有するエラストマー性ポリマーを含有し、かつ上記Aブロックが、アクリル酸またはメタクリル酸系ポリマーで、 $>10^{\circ}\text{C}$ のT_gおよび <20 の重合度を有する非エラストマー性のアクリル系またはメタクリル系ポリマーを含有するエラストマー性ABAブロックポリマー、および

(ii) β -ジケトン含有するポリマー、からなる群から選ばれる、実質的に水溶性である直鎖状ポリマー添加剤と；を含有し、前記直鎖状ポリマー添加剤が0.5から20重量%含有されているインクジェットインクを提供する。

【0007】本発明のインクは、安定であり、低粘度であり、優れた印刷品質を示し、乾燥後の優れた耐汚れ性および十分に長い閉塞または凝固(crust)時間を非与する。それらは、連続式、圧電式、ドロップオンデマンドおよびサーマルまたはバブルジェットドロップオンデマンド式等の種々のインクジェットプリンターと共に使用することが可能であり、特にサーマルインクジェットプリンターでの使用に適合される。これらのインクは、エアープラシ印刷装置にも有用でありうる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、一般的にインクジェットプリンター、特にサーマルインクジェットプリンターでの使用に好適なインクジェットインク組成物を提供する。このインクは、水性担体媒質と、該水性媒質に不溶性である着色剤と、ポリマー分散剤(通常は、構造形成性ポリマー分散剤)と、直鎖状ポリマー添加剤とを含有する。これらのインクは、保管中およびプリンター中で長期間にわたって安定である。このインクは、特定のインクジェットプリンターの要件に適合させて、光安定性、耐汚れ性、粘度、表面張力、高光密度、耐凝固性のバランスを付与することが可能である。

【0009】(水性担体媒質)水性担体材質は、水または水と少なくとも1種の水溶性有機溶剤との混合物である。好適な混合物の選択は、特定の用途の要件(例えば、所望の表面張力および粘度、選択した着色剤、インクの乾燥時間およびインク印刷される基材の種類)に依存する。選択可能な代表的な水溶性有機溶剤は、米国特許第5,085,698号公報に開示されている。水と多価アルコール(例えば、ジエチレングリコール)との混合物が水性担体媒質として好ましい。

【0010】水と水溶性溶剤との混合物を使用する場合、水性担体媒質は、通常、約30%~95%の水とバランス量(すなわち、70%~5%)の水溶性溶剤とを含有する。好ましくは、水性担体媒質は、水が60%~95重量%である。水性担体媒質は、選択した着色剤の種類に応じて、全インク組成物の70%~99.8重量%であ

る。好ましくは、水性担体媒質は、有機顔料を選択した場合には、94～99.8%を構成し、無機顔料を選択した場合には、70～99.8%を構成し、染料を選択した場合には、80～99.8%を構成する。

【0011】(着色剤) 着色剤は、上記水性担体媒質に不溶性である染料または顔料のいずれかである。「染料」という用語は、印刷プロセスのある時点で溶解性となる着色剤を意味する。「顔料」とは、印刷プロセス全般において不溶性(すなわち、粒状または結晶形態)の着色剤を意味する。本発明の組成物での使用に好ましい着色剤は顔料である。

【0012】(顔料) 有用な顔料は、非常に種々の有機および無機顔料を、単独または組み合わせたものを含有する。顔料粒子は、インクジェット印刷装置を、特に通常10ミクロン～50ミクロンの範囲の直径を有する押し出しノズルにおいてインクが自由に流れるようにするのに十分小さい。さらに、粒径は、顔料分散安定性に影響し、インクの寿命にきわめて重要である。微少粒子のブラウン運動は、粒子の沈降を防止するのに役立つ。さらに、最高の色強度を得るためには、小さい粒子を使用することが望ましい。有用な粒径の範囲は、約0.005ミクロン～15ミクロンであり、好ましくは0.005～5ミクロンであり、最も好ましくは0.01～0.3ミクロンである。

【0013】選択した顔料は、乾燥形態または湿潤形態(すなわち、プレスケーキ)で使用してもよい。プレスケーキ形態では、顔料は乾燥形態ほどには凝集してはおらず、したがってインク製造プロセスで多くの解凝集を必要としない。本発明の実施に使用可能な代表的な市販の乾燥およびプレスケーキ顔料は、米国特許第5,085,698号公報(1992年2月4日発行)に開示されている。

【0014】本発明に実施には、金属または金属酸化物の微粒子を使用してもよい。例えば、金属および金属酸化物は、磁気インクジェット印刷の製造に好適である。シリカ、アルミナ、チタニア等の微粒子径の酸化物を選択してもよい。さらに、適切な用途では、銅、鉄、銅、アルミニウムおよび合金等の微粉砕金属微粒子を選択してもよい。

【0015】有機顔料の場合、インクは約30重量%までの顔料を含有することができるが、一般に、ほとんどのインクジェット印刷用途には、全インク組成物の約1～15重量%、好ましくは約1～8重量%の範囲である。無機顔料を選択した場合、有機顔料を用いる比較インクの場合より、高い重量パーセントの顔料を含有する傾向があり、約50%の高い量であってもよい。その理由は、無機顔料が一般に、有機顔料より高い比重を有しているからである。

【0016】(染料) インク組成物中に存在する色と染料の量は、主に選択の関数(function of choice)であ

り、インクを用いて達成される印刷の所望の色、染料の純度およびその強度に基本的に依存する。低濃度の染料では適切な色の鮮明度を得られず、一方、高濃度では、プリントヘッドの性能が低く、かつ許容不可能な暗い色となる。一般に、染料は、インク組成物に対して0.01～20重量%、好ましくは0.05～8重量%、最も好ましくは1～5重量%である。

【0017】(分散剤) 本発明の実施に好適なポリマー分散剤としては、ブロックポリマーおよび分岐型ポリマーのようなランダムポリマーおよび構造性ポリマーが挙げられる。このポリマーは、性質がアニオン性、カチオン性またはノニオン性であってもよい。

【0018】ランダムポリマーは、構造性ポリマーほど着色剤分散液の安定化には有効ではなく、従って好ましくはない。しかしながら、水性での溶解性のための親水性部と、着色剤との相互作用のための疎水性部との双方を有し、かつ分散安定性に寄与する平均分子量を有するランダムポリマーは、本発明の実施に有効に使用することができる。そのようなポリマー分散剤は、米国特許第4,597,794号に開示されている。

【0019】本発明の実施の好適なブロックポリマーは、AB、BABおよびABC型構造のものである。疎水性および親水性ブロックを有し、かつ分散安定性に寄与するようバランスされたブロックサイズを有するブロックポリマーは、本発明の実施に有利に使用可能である。着色剤とポリマー分散剤とのより強い特異的相互作用のための疎水性(着色剤親和性)ブロックに官能基を導入して、改善された分散安定性を付与してもよい。これらポリマーの詳細な記載は、前述の米国特許第5,085,698号公報、同第5,272,201号公報およびEPO出願0556649A1(1993年8月25日付けで公開)に開示されている。

【0020】ポリマーの量は、そのポリマーの構造、分子量および他の特性に依存し、さらにインク組成物の他の成分に依存する。本発明の実施において選択された分散ポリマーは、数平均分子量が40,000以下、好ましくは20,000以下、典型的には2,000～10,000の範囲である。

【0021】ポリマー分散剤は、インク組成物の全重量に対して0.1～25重量%、好ましくは0.1～8重量%の量である。その量が多すぎる場合、所望のインク粘度を保持するのが困難でなる。ポリマーが十分に存在しない場合、分散安定性は悪影響を受ける。

【0022】(ポリマー添加剤)

本発明の使用に好適な、実質的に水溶性である直鎖状ポリマーは、

(i) エラストマー性のBブロックと非エラストマー性のAブロックとを含有するエラストマー性ABAブロックポリマーであって、上記Bブロックが、 $< 0^{\circ}\text{C}$ の T_g および > 10 の重合度を有するエラストマー性ポリマー

7
を含有し、かつ上記Aブロックが、アクリル酸またはメタクリル酸系ポリマーで、 $>10^{\circ}\text{C}$ の T_g および <20 の重合度を有する非エラストマー性のアクリル系またはメタクリル系ポリマーを含有するエラストマー性ABAブロックポリマー、および

(ii) β -ジケトン含有ポリマー、からなる群から選ばれたポリマーである。

【0023】このポリマー添加剤は、種々の重合プロセスにより製造することが可能であり、例えば、ラジカル溶液重合、乳化重合、サスペンション重合、塊状重合、グルー連鎖移動重合等が挙げられるが、それらに限定されない。直鎖状ポリマー添加剤の分子量は、当業者であれば、連鎖移動剤を使用することによりコントロールできる。直鎖状ポリマー添加剤は、インク組成物の全重量に対して0.5〜20重量%、好ましくは1〜12重量%で存在してもよい。

【0024】(エラストマー性ABAブロックポリマー) 水性性エラストマー性ABAブロックポリマーは、エラストマー性Bブロックと、非エラストマー性Aブロックとを含有し、そこにおいて、Bブロックは $<0^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -50°C 〜 -80°C の T_g 、および >10 、好ましくは >20 、さらに好ましくは >40 の重合度を有するエラストマー性ポリマーを含有する。これらのエラストマー性ポリマーを製造するに好適なモノマーとしては、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレートおよびブタジエンが挙げられる。Aブロックは、 $>10^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは 50 〜 100°C の T_g 、および <20 、好ましくは <10 、さらに好ましくは <5 の重合度を有する非エラストマー性疎水性ポリマーを含有する。好適なAブロックポリマーは、例えばメチル、エチル、ブチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ノニル、ラウリル、イソボルニル、ベンジルアクリレートおよびメタクリレート等の炭素数1〜12のアルキル基および/または炭素数6〜12のアリール基を有するアルキル、アリールおよびアルキルアリールアクリレートまたはメタクリレート；およびスチレン、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン等の重合性ビニル芳香族モノマーを含む。このポリマー、好ましくは該Bブロックは、適切な試薬で中和した際に該ポリマーを水溶性にするための重合部分を少なくとも2%含有しなくてはならない。水溶性にするための好適なモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸およびベンゼンスルホン酸が挙げられる。これらの酸を中和するための好適な試薬としては、アンモニア、アミノプロパノール、トリエチルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。水溶性にするための他の好適なモノマーとしては、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-

8
-ジエチルアミノエチルメタクリレートおよび2-ジエチルアミノエチルアクリレート等のアミン含有モノマーが挙げられる。アミンを中和するための好適な試薬としては、塩酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、クエン酸等の無機酸および有機酸が挙げられる。あるいはまた、アミン官能価は、ベンジルククロライド、ジメチルサルフェート、メチルククロライド等の試薬で4級化することにより水溶性にしてもよい。

【0025】(アニオン性ポリマー) これらポリマーは、ランダムポリマーまたはブロックポリマーのいずれかでありうる。該ポリマー添加剤は、水性性の重合化酸モノマーを3〜70重量%、好ましくは10〜40重量%含有しなくてはならない。好適な酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸およびベンゼンスルホン酸が挙げられる。これら酸を中和して水溶性にするための好適な試薬としては、アンモニア、アミノプロパノール、トリエチルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。このポリマーの他の部分は、例えばメチル、エチル、ブチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ノニル、ラウリル、イソボルニル、ベンジルアクリレートおよびメタクリレート等の炭素数1〜12のアルキル基および/または炭素数6〜12のアリール基を有するアルキル、アリールおよびアルキルアリールアクリレートまたはメタクリレート等の他のエチレン性重合性モノマー；スチレン、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン等の重合性ビニル芳香族モノマー；ビニルピロリドン、アクリルアミド、メタクリルアミド、および上記モノマーのいずれかの混合物であってもよい。いくつかの好ましいアニオン性ポリマーとしては、中和されたベンジルメタクリレート/メタクリル酸 90/10、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸 90/10、80/20、60/40、n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸 85/15、およびn-ブチルメタクリレート/メタクリル酸 90/10、85/15、および60/40が挙げられる。

【0026】(カチオン性ポリマー) これらのポリマーは、ランダムポリマーまたはブロックポリマーのいずれかでありうる。このポリマー添加剤は、水性性で、重合され、中和され、あるいは4級化されたアミン含有モノマーを、3〜100重量%、好ましくは10〜40重量%含有しなくてはならない。好適なアミン含有モノマーとしては、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレートおよび2-ジエチルアミノエチルアクリレートが挙げられる。アミンを中和するための好適な試薬としては、塩酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、クエン酸等の無機酸および有機酸が挙げられる。あるいはまた、アミン官能価は、ベンジルククロライド、ジメチルサルフェート、メチルククロライド等の試薬

で4級化することにより水溶性にしてもよい。このポリマーの他の部分は、メチル、エチル、ブチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ノニル、ラウリル、イソボルニル、ベンジルアクリレートおよびメタクリレート等の他のエチレン性重合性モノマー；スチレン、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン等の重合性ビニル芳香族モノマー；ビニルピロリドン、アクリルアミド、メタクリルアミド、および上記モノマーのいずれかの混合物であってもよい。いくつかの好適なカチオン性ポリマーとしては、中和されたベンジルメタクリレート／／2-ジメチルアミノエチルメタクリレート90／／10、n-ブチルメタクリレート／／2-ジメチルアミノエチルメタクリレート90／／10、80／／20および2-ジメチルアミノエチルメタクリレート・ホモポリマーが挙げられる。

【0027】(β-ジクトン含有ポリマー) このポリマー添加剤は、重合されたベータ-ジクトン、最も好ましくはアセトアセトキシエチルメタクリレートと5~40重量%含有しなければならない。このポリマー添加剤は、適切な添加剤で中和した際にはポリマーを水溶性にする重合した部分を5~50重量%含まなくてはならない。水溶性にするための好適なモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メチルプロパンスルホン酸およびベンゼンスルホン酸が挙げられる。これら酸を中和するための好適な試薬としては、アンモニウム、アミノプロパノール、トリエチルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。水溶性にするための他の好適なモノマーとしては、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート等のアミノ含有モノマーが挙げられる。アミンを中和するための好適な試薬としては、リン酸、塩酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸等が挙げられる。あるいはまた、アミン官能基は、ベンジルクロライド、ジメチルサルフェート、メチルクロライドなどの試薬で4級化することにより水溶性にしてもよい。ポリマーの10~90重量%の他の部分は、例えばメチル、エチル、ブチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ノニル、ラウリル、イソボルニル、アクリレートおよびメタクリレート等の炭素数1~12のアルキル基を有するアルキルアクリレートまたはメタクリレート等の他のエチレン性重合性モノマー；スチレン、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン等の重合性ビニル芳香族モノマー；ビニルピロリドン、アクリルアミド、メタクリルアミド、および上記モノマーのいずれかの混合物であってもよい。

【0028】好適なβ-ジクトン含有ポリマーの例とし

ては、

(1) 約70~80重量%のブチルメタクリレートと、10~20重量%のアセトアセトキシエチルメタクリレートと、10重量%のアクリル酸とを含有するアクリル系ポリマー (ガラス転移点は、約15℃であってもよい)；

(2) 約5重量%のブチルアクリレートと、65重量%のブチルメタクリレートと、20重量%のアセトアセトキシエチルメタクリレートと、10重量%のアクリル酸とを含有するアクリル系ポリマー (ガラス転移点が約10℃であってもよい)；

(3) 約10~40重量%のメチルメタクリレートと、30~60重量%のブチルメタクリレートと、20重量%のアセトアセトキシエチルメタクリレートと、10重量%のアクリル酸とを含有するアクリル系ポリマー (ガラス転移点が約21~43℃であってもよい)；

(4) 約10重量%のメチルメタクリレートと、5重量%のブチルアクリレートと、55重量%のブチルメタクリレートと、20重量%のアセトアセトキシエチルメタクリレートと、10重量%のアクリル酸とを含有するアクリル系ポリマー (ガラス転移点が16℃であってもよい)；が挙げられる。

【0029】(エチレンオキシド含有ポリマー) 好適なエチレンオキシド含有ポリマーは、一般式：

【0030】

【化1】

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_1$

(式中、R=Hまたはメチルであり；R₁=炭素数1~4のアルキル、炭素数6~12のアリールあるいはアルキル-アリールであり、n=1~20である)のオリゴエーテル部を有するモノマーから製造される。ポリマーは、モノマー中のオキシエチレン単位の数nに応じて、水に難溶性、あるいは完全溶解性であってもよい。このポリマーの溶解性は、オキシエチレン単位の数が増加するにつれて増加する。オリゴエーテル部を有するモノマーは、本発明のポリマー添加剤の物理的性質 (例えば、T_g)を調整するのに有利に使用することができ、その結果、水分散系との相溶性を維持しながら、付着性と耐水性が改善されるようになる。これらモノマーいくつかの例としては、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレンメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートおよび2-エトキシトリエチレングリコールメタクリレートが挙げられる。さらに、このエチレンオキシドポリマーは、適切な試薬で中和した際に該ポリマーを水溶性にする酸性または塩基性の重合部分を含有してもよい。水溶性にするための好適なモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メチルプロパンスルホン酸およびベンゼンスルホン酸が挙げられる。これらの酸を中和するための好適な試薬としては、アン

モニア、アミノプロパノール、トリエチルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。水溶性にするための他の好適なモノマーとしては、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレートおよび2-ジエチルアミノエチルアクリレート等のアミノ含有モノマーが挙げられる。アミンを中和するための好適な試薬としては、塩酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、クエン酸等の無機酸および有機酸が挙げられる。あるいはまた、アミン官能値は、ベンジクロライド、ジメチルサルフェート、メチルクロライドなどの試薬で4級化することにより水溶性にしてもよい。さらに、エチレンオキシド含有ポリマーは、例えばメチル、エチル、ブチル、プロピル、イソブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ノニル、ラウリル、イソボルニル、ベンジルアクリレートおよびメタクリレート等の炭素数1~12のアルキル基および/または炭素数6~12のアリール基を有するアルキル、アリールおよびアルキルアリールアクリレートまたはメタクリレート等の他のエチレン性重合性モノマー；スチレン、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン等の重合性ビニル芳香族モノマー；ビニルピロリドン、アクリルアミド、メタクリルアミド、および上記モノマーのいずれかの混合物を含んでもよい。好適なエチレンオキシド含有ポリマー添加剤のいくつかの例としては、中和された2-エトキシシトリエチレンジリコールメタクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸30/60/10重量パーセント、2-エトキシシトリエチレンジリコールメタクリレート/ベンジルメタクリレート/2-ジメチルアミノエチルメタクリレート50/40/10重量パーセントが挙げられる。

【0031】(他の成分) インクは他の成分を含んでもよい。例えば、界面活性剤を使用して、インクの表面張力を改変し、さらにインクの印刷基材への浸透を最大にしてもよい。しかしながら、界面活性剤は着色分散液を不安定にする可能性がある。さらに、特定の界面活性剤の選択は、印刷される基材の種類に大きく依存する。水性インクでは、界面活性剤は、インク的全重量に対して0.01~5%、好ましくは0.2~2%の量で存在してもよい。

【0032】これ以外に、Dowcides (登録商標) (Dow Chemical, Midland, MI), Nuosept (登録商標) (Huls America, Inc., Piscataway, NJ), Omidines (登録商標) (Olin Corp., Cheshire, CT), Nopocides (登録商標) (Henkel Corp., Ambler, PA), Troysans (登録商標) (Troy Chemical Corp., Newark, NJ) および安息香酸ナトリウム等をインク組成物中に用いて、微生物の増殖を阻止してもよい。さらにEDTA等のキレート剤を含有させて、重金属不純物の有害な影響を取り除いてもよい。さらに、保湿剤、粘度調整剤等の他の公知

の添加剤を添加して、インク組成物の種々の物性を改善してもよい。

【0033】(インクの製造および特性) インクは、選択した着色剤および分散剤を予備混合 (premix) し、次いで、その混合物を分散あるいは解凝集することにより製造される。分散工程は、水平ミニミル、ボールミル、アトリック、2本ロールミルまたは3本ロールミル等のロールミル中、あるいは該混合物を、液体ジェット相互作用チャンバー内の複数のノズルに少なくとも5000 psi の液圧で通過させることにより達成され、水性担体媒質中での均一な分散液が得られる。

【0034】これらインクジェットインクを濃縮形態で製造するのが、一般的に望ましい。濃縮形態のインクジェットインクは次いで希釈して、インクジェット印刷系での使用に適切な濃度にする。この技術により、装置からの大量のインク調整が可能になる。使用前に、濃縮物は水溶性バインダー添加物を含む適当な溶剤で所望の濃度に希釈される。希釈により、インクは特定の用途にとつて所望の色、色調、飽和密度および印刷被覆面積に調整される。

【0035】ジェット速度、小滴の分離長、小滴のサイズおよび液流の安定性は、インクの表面張力および粘度により大きく影響される。インクジェット印刷システムと使用に好適なインクジェットインクは、約20 dyne/cm ~ 約70 dyne/cm の範囲、さらに好ましくは30 dyne/cm ~ 約70 dyne/cm の範囲の表面張力を有しなければならぬ。許容可能な粘度は20 cP以下、好ましくは約1.0 cP ~ 約10.0 cPである。このインクは、広い範囲の押し出し条件、すなわち、熱インクジェット印刷装置の駆動電圧およびパルス幅、ドロップオンデマンド装置または連続装置の圧電素子の駆動振動数、ならびにノズルの形状および大きさと適合する物理的特性を有する。それらは、連続、圧電式ドロップオンデマンドおよび熱またはバブルジェットドロップオンデマンド等の種々のインクジェットプリンターと共に使用することができ、そして、特に、熱インクジェットプリンターに使用するのに特に適合している。インクは、優れた長期保存安定性を有し、インクジェット装置の中で凝固しない。紙、繊維、フィルム等の画像記録材上での固定は、迅速かつ正確に行うことができる。印刷されたインクの画像は、鮮明な色調、高密度、優れた耐水性、耐光性を有している。さらに該インクは、インクが接触するインクジェット印刷装置の部品を腐食しない。

【0036】

【実施例】本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例において、特に言及しない限り、部およびパーセントは重量部および重量パーセントである。

【0037】(直鎖状ポリマー1)

1 リットル容フラスコに、機械的攪拌機、温度計、N₂

注入管、乾燥管付出口および滴下ロートを装備した。テトラヒドロフラン (THF) 188 g とメシチレン 0.1 g を上記フラスコに入れた。次いで、触媒であるテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾートの1.0モルTHF溶液230 μ l を添加した。開始剤である1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン5.0 g (0.0287 mol) を注入した。供給物 (feed) I [テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾートの1.0モルTHF溶液230 μ l] をスタートし、130分間かけて添加した。供給物II [ベンジルメタクリレート (BZMA) 25.29 g (0.144 mol)] を0.0分にスタートし、30分間かけて添加した。供給物IIが完了 (モノマーの99%以上が反応) した後10分後、供給物III [トリメチルシリルメタクリレート (TMS-MAA) 13.62 g (0.0862 mol) およびエトキシトリエンチングリコールメタクリレート (ETEGMA) 212.07 g (0.862 mol)] をスタートし、60分間かけて添加した。供給物IIIが完了 (モノマーの99%以上が反応) した後1時間後、供給物IV [ベンジルメタクリレート 25.29 g (0.144 mol)] をスタートし、30分間かけて添加した。150分の時点で、メタノール7gを添加した。次いで、溶剤とトリメチルシラン223gを蒸留除去し、274gのイソプロパノールで置き換えた。

【0038】これにより、ポリマーBZMA//ETEGMA/MAA/BZMA5//30/3//5が48%固形分で得られた。このポリマーは、2.5gの70%の水酸化カリウム水溶液を250gのブロックポリマー溶液に添加し、均一溶液が得られるまで混合することにより、80%まで中和された。中和後、この物質を353.7gラムの脱イオン水で希釈した。pHは7.5であった。

【0039】(直鎖状ポリマー-2) BZMA/MAA 90/10 (重量%) ポリマーは、以下の点以外はポリマー製造1と同じ操作を用いて製造した。フラスコ中で、THF、メシチレンおよびテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾートの量は、それぞれ730.60 g、1.70 gおよび1.0 gであった。開始剤として1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン5.0gの代わりに、1.1-ビス (トリメチルシロキシ) -2-メチルプロペン38.09gを用いた。供給物Iは、1.63gのテトラブチルm-クロロベンゾートおよび64.73gのTHFを含有していた。供給物II中は、BZMA 724.46gおよびTMS-MAA 148.44gを含有していた。供給物IIIおよび供給物IVは、ここでは用いなかった。反応を停止するために添加するメタノールの量は、全部で362gであった。反応後、943gの溶剤全部とトリメチルメトキシシランを蒸留除去し、725.65gの2-ピロリドンを加え、49.6%固形分の溶液を得た。242

gラムのポリマー溶液を、2.5gラムのKOH溶液で中和した。中和後、361gラムの脱イオン水で、約10%固形分まで希釈した。pHは7.5であった。

【0040】(直鎖状ポリマー-3)

12リットル容フラスコに、機械的攪拌機、N₂注入管、乾燥管付出口および滴下ロートを装備した。THF 2886.9g;メシチレン3.7244g;テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾートの1.0モルTHF溶液1.2mLを上記フラスコに入れた。開始剤である1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン47.3gを注入した。供給物I (BMA (ブチルメタクリレート) 2307.1gおよびDMAEMA (ジメチルアミノエチルメタクリレート) 576.8g) を添加した。170分後、反応を63.9gのメタノールで停止した。1315.7gの揮発分を蒸留除去し、1250.7gイソプロパノールを加えた。次いでポリマー溶液を、機械的攪拌機および滴下ロートを装備したもう1つの1リットル容フラスコに移した。濃リン酸および脱イオン水をボットに入れ、内容物を還流させた。蒸気温度が99℃を超えるまで、揮発分を蒸留除去した。これにより、分子量約10,000の約20.3%固形分のBMA/DMAEMA 80/20ポリマーのリン酸塩を水中に約2.3%の固形分を得た。

【0041】(直鎖状ポリマー-4) 12リットル容フラスコに、機械的攪拌機、N₂注入管、乾燥管付出口および滴下ロートを装備した。THF 1700g; p-キシレン18g; テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾートの1.0モルTHF溶液2.6mLをフラスコに入れた。開始剤である1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン150gを注入した。供給物I (ETEGMA, 344.8gおよびDMAEMA, 862g) をスタートし、60分間かけて添加した。さらに30分後、すべてのモノマーが消費された。反応を69gのメタノールで停止した。濃リン酸561mLおよび脱イオン水373.6gをボットにパッチしていった。同時に内容物を還流させ、蒸気温度が99℃を超えるまで、揮発分を蒸留除去した。これにより、分子量約5,000のETEGMA/DMAEMA ランダムコポリマーのリン酸塩を水中に約57%固形分を得た。

【0042】(直鎖状ポリマー-5) 3リットル容フラスコに、機械的攪拌機、N₂注入管、乾燥管付出口および滴下ロートを装備した。THF 345g; p-キシレン1g; テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾートの1.0モルTHF溶液0.4mLをフラスコに入れた。開始剤である1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン15gを注入した。供給物I (BMA, 388gおよびDMAEMA, 43g) をスタートし、60分間かけて添加した。さらに60分後、すべてのモノマーが消費された。反応を14gのメタノ

ールで停止した。ベンジルクロライド31gをポリマー液に添加し、還流した。10時間後、1600gの脱イオン水を添加した。混合液をさらに4時間還流した。蒸気温度が97℃を超えるまで、揮発分を蒸留除去した。これにより、分子量約5,000のBMAランダムコポリマーのベンジルクロライド(BzCl)塩を水中に約20%固形分を得た。

【0043】(直鎖状ポリマー6)2リットル容フラスコに、機械的攪拌機、窒素注入管、乾燥管付出口および滴下ロートを装備した。THF225g;p-キシレン10g;テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート(TBACB)の1.0モルTHF溶液0.20mLをポットに入れた。開始剤である1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン3.5gを注入した。供給物I(DMAEMA,200g)をスタートし、20分間かけて添加した。供給物II(TBACB,0.20mL;THF,75g)を同時にスタートし、30分間かけて添加した。さらに30分後、残留モノマーは全く検出されなかった。反応を10gのメタノールで停止し、DMAEMAのホモポリマーをTHF中に約44%の固形分を得た。112.6gのDMAEMA溶液を、機械的攪拌機と滴下ロートを装備した1リットル容フラスコに入れた。濃りん酸32.77mLと脱イオン水220gを添加し、内容物を還流した。蒸気温度が99℃を超えるまで、揮発分を蒸留除去した。これにより、分子量約10,000のDMAEMAポリマーのリン酸塩を約32%固形分を得た。

【0044】(直鎖状ポリマー7)5リットル容フラスコに、機械的攪拌機、窒素注入管、乾燥管付出口および滴下ロートを装備した。THF850g;p-キシレン4g;テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートの1.0モルTHF溶液0.9mLをポットに入れた。開始剤である1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン31gを注入した。供給物I(BzMA,356g;ETEGMA,445gおよびDMAEMA,89g)をスタートし、100分間かけて添加した。さらに80分後、残留モノマーは全く検出されなかった。反応を57gのメタノールで停止した。得られた分子量約5,000のBzMA/ETEGMA/DMAEMAターポリマー(重量比40/50/10)溶液(THF中、約固形分51%)200gを、機械的攪拌機と滴下ロートを装備した1リットル容フラスコに添加した。濃りん酸6.7mLと脱イオン水143gをポットに入れ、内容物を還流した。蒸気温度が99℃を超えるまで、揮発分を蒸留除去した。これにより、BzMA/ETGMA/DMAEMAターポリマーのリン酸塩を水中で約40%の固形分を得た。

【0045】(直鎖状ポリマー8)3リットル容フラスコに、機械的攪拌機、窒素注入管、乾燥管付出口および滴下ロートを装備した。THF370g;p-キシレン

1.1g;テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート(TBACB)の1.0モルTHF溶液0.43mLをポットに入れた。開始剤である1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン15gを注入した。供給物I(BMA,345gとDMAEMA,86g)をスタートし、60分間かけて添加した。供給物2(TBACB,0.43mL;THF,20g)を同時にスタートし、120分間かけて添加した。さらに40分後、残留モノマーは全く検出されなかった。反応を14gのメタノールで停止した。BMA/DMAEMAポリマーの溶液(THF中、約52%固形分)95gを、機械的攪拌機と滴下ロートを装備したもう一つ1リットル容フラスコに入れた。濃りん酸3.6mLと脱イオン水203gをポットに入れ、内容物を還流した。蒸気温度が99℃を超えるまで、揮発分を蒸留除去した。これにより、分子量約5,000のBMA/DMAEMAコポリマー(重量比80/20)のリン酸塩を水中で約15%固形分を得た。

【0046】(直鎖状ポリマー9)反応器に、機械的攪拌機、温度計および滴下ロートを装備した。酢酸エチル140gをポットに入れ、還流した。供給物1(n-ブチルメタクリレート,140g;2-(アセチルアセトキシ)エチルメタクリレート,40gとアクリル酸20g)をスタートし、180分間かけて添加した。供給物2(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル吉草酸ニトリル),20.00g;酢酸エチル,50g)を供給物1と同時にスタートし、300分間かけて添加した。さらに30分間還流し、2-ピリドン260gを添加した。揮発分230gを、蒸留除去した。水酸化カリウム水溶液(濃度45.7%)50gと脱イオン水510gを添加することにより、水溶液とした。得られたポリマーは、重量平均分子量24,800、数平均分子量10,500で、多分散性2であった。

【0047】(分散剤1)1リットル容フラスコに、機械的攪拌機、温度計、N₂注入管、乾燥管付出口および滴下ロートを装備した。テトラドロフラン(THF)83gとメチルシレン0.1gをフラスコに入れた。触媒であるテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートの1.0モルTHF溶液230μLを、つぎに添加した。開始剤である1-ブビス(トリメチルシロキシ)-2-メチルプロペン、5.0g(0.020mol)を注入した。供給物I[テトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートの1.0モルTHF溶液230μL]をスタートし、130分間かけて添加した。供給物II[トリメチルシリルメタクリル酸40.86g(0.250mol)]を0.0分にスタートし、30分間かけて添加した。供給物が完了(モノマーの99%以上が反応)して30分後、供給物III[ベンジルメタクリレート56.90g(0.323mol)]をスタートし、60分間かけて添加した。供給物IIIが完了(モノマー

の99%以上が反応)して10分後、供給物IV〔エトキシトリエチレングリコールメタクリレート21.21g(0.0862モル)〕をスタートし、30分間かけて添加した。150分の時点で、メタノール12gを添加した。次いで、溶剤とトリメチルメトキシラン98gを蒸留除去し、153gの2-ピロリドンで置き換えた。

【0048】これにより、ポリマー-ETEGMA//BZMA//MAA4//15//12を40%固形分で得た。このブロックポリマーは、11gの45%の酸化カリウム水溶液を100gの該ブロックポリマー溶液に添加し、均一溶液が得られるまで混合することにより、80%まで中和された。中和後、289gの脱イオン水で、固形分約10%まで希釈した。pHは8であった。

【0049】(分散剤2)12リットル容フラスコに、機械的攪拌機、温度計、N₂注入管、乾燥管付出口および滴下ロートを装備した。テトラヒドロフラン (THF) 400.2gとp-キシレン7.7gをフラスコに入れた。触媒であるテトラブチルアンモニウムメタクロペンゾートの1.0モルセトニトリル溶液2.0m²⁰lを、つぎに添加した。開始剤である1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチルプロペン155.1g(0.891M)を注入した。供給物I〔2-ジメチルアミノエチルメタクリレートDMAEMA2801g*

* (17.8M)〕を、時間0.0分の時点でスタートし、45分間かけて添加した。供給物Iが完了した(99%以上のモノマーが反応した)100分後、供給物II〔ベンジルメタクリレート1568g(8.91M)〕をスタートし、30分間かけて添加した。400分の時点で、310gの無水メタノールを上記溶液に添加し、蒸留を開始した。全部で1725gの溶剤を除去した、1-プロパノール1783gを、蒸留除去完了後に添加した。

【0050】これにより、49.6%固形分でMn=5000のBZMA//DMAEMA10//20のジブロックポリマーを得た。

【0051】(顔料分散液1)1リットル容ビーカーに、機械的攪拌機を装備した。このビーカーに、9.4gの分散剤1と13gの水を仕込んだ。攪拌しながら、18.7gのFW18黒色顔料(Degussa Corp., Ridgefield Park, NJ)を少量部添加した。混合物が完全に混合した後、M-110F型マイクロ流動化装置(Microfluidics Corp., Newton, MA)を5回通過させた。マイクロ流動化処理後の粒子径は、108nmであり、分散液の顔料濃度は、15%であった。

【0052】(顔料分散液2)

【0053】

【表1】

成分	量(グラム)
分散液2	214.6
キナクリドン マゼンタ顔料	180.0

(R-122, Sun Chemical Corp.,

Cincinnati, O.H.)

上記成分を混合した後、混合物を2本ロールミルに注入し、30分間処理した。これにより、60%の顔料と40%のポリマーを含有する(すなわち、顔料/分散剤比("P/D")が1.5/1)顔料分散液を得た。その後2本ロールミル内のチップ80gは、中和剤としてのリン酸13.14gを用い溶解し、307gの脱イオン※

※水で希釈して、10%顔料を含む水性顔料濃縮液を得た。

【0054】(顔料分散液3)

【0055】

【表2】

成分	量(グラム)
分散液2	493.0
ジアドリン 黄色顔料	250.0

(Y-14, Sun Chemical Corp.,

Cincinnati, O.H.)

上記混合物を2本ロールミルに入れ、30分間処理した。これにより、50%の顔料と50%のポリマー(P/D=1/1)を含む顔料分散液を得た。その後2本ロールミル内のチップは、顔料分散液2のように中和し、希釈した。

★【0056】(対照例1)以下の成分を混合し、磁気攪拌機で10~15分間攪拌することによりインクを製造した。

【0057】

★【表3】

成分	量(グラム)
顔料分散液1	26.7
2-ピロリドン	6
Liponics (登録商標) EG-1, Lipo Chemical Corp.,	8

このインクを、ヒューレットパッカードデスクジェットプリンター (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA) で、1/8インチ間隔の7本の平行な1/8インチの黒色実線のパターンにジェット印刷した。画質とペン性能は、大変良好であった。画像を24時間放置後、市販の黄色ハイトペンでマークした。紙の非画像部は、黒色汚れてひどくなった。(0~10の段階で、10であ

成分	10	量 (グラム)
顔料分散液 1		26.7
2-ピロリドン		6
Liponics (登録商標) EG-1		8
ポリマー 1		10
脱イオン水		52.3

このインクを、対照例 1 に記載されているようにして、画像形成し、ハイトペンでマークした。画質とペン性能は、大変良好であった。ハイト処理後の汚れは、対照例とくらべかなり少ないものであった。(1~10段階で5)

(実施例 2) インクは、以下の点以外は、実施例 1 に記載の方法で製造し、試験した。: 10 g のポリマー 1 の代わりに、10 g のポリマー 2 溶液を用いた。インク ※

成分	量 (グラム)
顔料分散液 2	7.5
2-エチル-2 (ヒドロキシメチル)	
-1, 3-プロパンジオール (50%水溶液)	6
Multranol (商標登録) 4012 (30%水溶液)	4
ナトリウム塩、AR 52 赤色染料 (3.78%)	4
脱イオン水	8.5

(実施例 3) マゼンダインクは、1.5 g の直鎖状ポリマー 3 を同量の水に代えてインクに添加した以外は、上記の対照例 2 に従い製造した。

【0060】このインクは、ヒューレットパッカードデスクジェット 500 プリンターを使用して、Gilbert ボンド紙 (25%綿、Mead Co., Dayton, Ohio) に印刷した。インクジェットペンは、35 ミクロンのレジスターサイズおよび 30 ミクロンのオリフィスを有するように改良した。12.5 ボルトの外部電圧用いてペンを稼動した。

【0061】閉塞時間は、一連の線を印刷し、特定の時間待ち、再びこの一連の線を印刷することにより測定し★

	閉塞時間 (秒)			耐水性 (mOD)		
試料	1 番目	5 番目	31 番目	◎ 5 分	◎ 1 時間	◎ 24 時間
対照例 2	10	20	70	305	298	192
実施例 3	<10	20	220	128	119	27

【0063】改良は、ノズル閉塞時間および耐水性の双方に見られた。

※ った。0 とは、汚れなしであり、10 とは汚れがひどいものである。(実施例 1) 以下の成分を混合し、次いで磁気攪拌機で 10~15 分間攪拌することによりインクを製造した。

【0058】

【表 4】

※は、対照例 1 に記載のように、画像形成し、ハイトナーでマークした。画質およびペン性能は、良好であった。ハイト処理後の汚れは、対照例とくらべかなり少ないものであった。(1~10段階で5)

(対照例 2) 以下の処方のマゼンダインクを製造した。:

【0059】

【表 5】

★た。印刷した 1 番目、5 番目、31 番目に印刷不良が検出されない最大の時間を記録した。印刷不良には、印刷欠損および不整列ドットが含まれる。時間が長いということは、ノズル閉塞が遅い、或いはほとんどないことを意味する。印刷画像の耐水性は、一連の 1/4 インチ幅の線を印刷して測定した。5 ミリリットルの水を、線を横切って滴下し、その水滴で拭いた光学密度を測定した。耐水性は、印刷後 5 分、1 時間、24 時間で測定した。結果を以下の表 6 に示す。

【0062】

【表 6】

21
【0064】(対照例3)インクは、以下の成分を適切な混合で配合することにより製造した。： * 【0065】
* 【表7】

成分	量 (グラム)
顔料分散液2	6.1
アシッドレッド52	0.1
テトラエチレングリコール	1.0
Danthacol (商標登録) DHE, Lonza, Inc., Fairlawn, NJ	1.0
Multranol (商標登録) 4012	0.6
2-ピロリドン	1.2
脱イオン水	10.0

このインクは、ヒューレットパッカードデスクジェットプリンター (Hewlett Packard, Palo Alto, CA) で印刷した。印刷画像の彩度を、ミノルタ彩度計CR211で測定した。平均彩度は62であった。 ※ 【0066】(実施例4)インクは、以下の成分を適切な混合で配合することにより製造した。：
* 【0067】
※ 【表8】

成分	量 (グラム)
直鎖状ポリマー4	0.7
顔料分散液2	6.1
アシッドレッド52	0.1
テトラエチレングリコール	1.0
Danthacol (商標登録) DHE	1.0
Multranol (商標登録) 4012	0.6
2-ピロリドン	1.2
脱イオン水	9.3

インクを、対照例3に記載したように印刷した。印刷画像の彩度を、ミノルタ彩度計CR211で測定した。平均彩度は66であった。直鎖状ポリマー4の添加は、対照3より彩度を向上させた。 ★ 【0068】(対照例4)インクは、以下の成分を適切な混合で配合することにより製造した。：
* 【0069】
★ 【表9】

成分	量 (グラム)
顔料分散液3	7.5
2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール	5.0
2-ネオペンチルアルコール	0.5
脱イオン水	12.0

インクを、対照例3に記載したように印刷した。印刷画像の彩度を、ミノルタ彩度計CR211で測定した。平均彩度は92であった。 ☆な混合で配合することにより製造した。：
【0071】
【表10】

【0070】(実施例5)インクは、以下の成分を適切☆

成分	量 (グラム)
直鎖状ポリマー6	2.5
顔料分散液3	7.5
2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール	5.0
2-ネオペンチルアルコール	0.5
脱イオン水	9.5

このインクを、対照例3に記載したように印刷した。印刷画像の彩度を、ミノルタ彩度計CR211で測定した。平均彩度は98であった。直鎖状ポリマーの添加は、対照例4より彩度を向上させた。 ◆ 【0072】(対照例5)インクは、以下の成分を適切な混合で配合することにより製造した：
* 【0073】
◆ 【表11】

成分	量 (グラム)
----	---------

23	24
顔料分散液 2	2. 3
顔料分散液 3	2. 3
2-エチル-2-ヒドロキシメチル -1, 3-プロパンジオール	2. 0
Multranol (商標登録) 4012	0. 6
2-ピロリドン	1. 0
脱イオン水	10. 9

このインクを、ヒューレットパッカードデスクジェットプリンター (Hewlett Packard, Palo Alto, CA) で印刷した。曇り度の測定のため、70cm×70cm平方のべた塗り画像を Xerox (商標登録) 透明紙上に印刷した。曇り度測定は、ハンターラボカラークエスト装置 (Hunterlab ColorQuest instrument) (Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, Virginia) で行った。平均曇り度値は、1.7であった。
【0074】さらにインクは、耐水性を、Gilbert ボン紙上に3mm幅の平行実線パターンを5mm間隔で印*

* 刷することにより試験した。印刷シートを、フィルム表面に固定し、水平に走る線に対し45°角度で傾斜させた。約0.5mLの水を、これら実線に滴下した。非印刷領域に洗い流されたインク量は、印刷直後では130mOD、印刷1時間後で146mOD、および24時間後で123mODであった。

【0075】(実施例6) インクは、以下の成分を適切な混合で配合することにより製造した。:

【0076】

【表12】

成分	量 (グラム)
直鎖状ポリマー6	1. 9
顔料分散液 2	2. 3
顔料分散液 3	2. 3
2-エチル-2-ヒドロキシメチル -1, 3-プロパンジオール	2. 0
Multranol (商標登録) 4012	0. 6
2-ピロリドン	1. 0
脱イオン水	9. 3

このインクを印刷し、対照例5に記載したような耐水性試験を行った。曇り度の測定は、対照例5に記載したように行った。このインクの平均曇り度値は、1.3であった。非印刷領域に洗い流されたインク量は、印刷直後では122mOD、印刷1時間後で117mOD、および24時間後で91mODであった。直鎖状ポリマー添加※

※ 剤を含まない対照例5に比べ、曇り度は減少し、耐水性は改善されている。

【0077】(実施例7) インクは、以下の成分を適切な混合で配合することにより製造した。:

【0078】

【表13】

成分	量 (グラム)
直鎖状ポリマー7	3. 5
顔料分散液 2	2. 3
顔料分散液 3	2. 3
2-エチル-2-ヒドロキシメチル -1, 3-プロパンジオール	2. 0
Multranol (商標登録) 4012	0. 6
2-ピロリドン	1. 0
脱イオン水	7. 8

このインクを印刷し、対照例5に記載したような耐水性試験を行った。曇り度の測定は、対照例5に記載したように行った。このインクの平均曇り度値は、6であった。非印刷領域に洗い流されたインク量は、印刷直後では120mOD、印刷1時間後で105mOD、および24時間後で89mODであった。対照例5に比べ *

★ 曇り度は減少し、耐水性は改善されている。

【0079】(実施例8) インクは、以下の成分を適切な混合で配合することにより製造した。:

【0080】

【表14】

成分	量 (グラム)
直鎖状ポリマー8	2. 8
顔料分散液 1	2. 25

25	26
顔料分散液 2	2. 25
2-エチル-2-ヒドロキシメチル -1, 3-プロパンジオール	2. 0
Multranol (商標登録) 4012	0. 6
2-ピロリドン	1. 0
脱イオン水	7. 8

このインクを印刷し、対照例 5 に記載したような耐水性試験を行った。曇り度の測定は、対照例 5 に記載した方法により行った。このインクの平均曇り度値は、7 であった。非印刷領域に洗い流されたインク量は、印刷直後では 2.8 mOD、印刷 1 時間後で 1.4 mOD、および 2 4 時間後で 4 mOD であった。対照例 5 に比べ、曇り度 *

* は減少し、耐水性は改善されている。

【0081】(対照例 6) インクは、以下の成分を磁気攪拌機で 10~15 分間攪拌して配合することにより製造した。

【0082】

【表 15】

成分	量 (グラム)
顔料分散液 1	19. 0
2-ピロリドン	3. 0
Liponics (登録商標) EG-1	4. 5
ネオペンチルアルコール	0. 2
ドデカノール	0. 1
脱イオン水	49. 0

このインクを、ヒューレットパカードデスクジェットプリンター 550C で、1/8 インチ間隔の 7 本の平行な 1/8 インチの黒色実線パターンを印刷した。このインクのペン性能は、大変良好であった。画像の光学密度を表 2 に示す。画像を、印刷後、市販の黄色ハイライトペンで特定時間間隔で、2 重にマークした。これらの条件で、非印刷領域を汚しているインク量を、これら部位の光学密度を測定することにより測定した。結果を表 16 に示す。

20 ※減少させた以外は対照例 6 に記載したように成分を配合することにより、製造した。ペン性能は、このインクでは大変良好であった。結果を表 16 に示す。

(実施例 11) インクは、3.6 g の直鎖状ポリマー-9 を添加し、その同量だけの脱イオン水の量を減少させた以外は対照例 6 に記載したように成分を配合することにより製造した。ペン性能は、このインクでは大変良好であった。結果を表 16 に示す。

【0084】

【表 16】

【0083】(実施例 10) インクは、1.8 g の直鎖状ポリマー-9 を添加し、その同量だけ脱イオン水の量を ※30

試料	印刷時の O D	汚れの O D	
		印刷 5 分後	印刷 1 時間後
対照例 6	1. 54	0. 28	0. 20
実施例 10	1. 47	0. 09	0. 07
実施例 11	1. 42	0. 04	0. 04

【0085】以上、本発明を、特定の実施例、構成および用途に関して説明したが、本発明は、これらに限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲の思想および観点から逸脱するものでない限り、様々な変形や置き換えが可能である。

【0086】以下に、本発明の実施態様を挙げておく。

【0087】(実施態様 1) 前記直鎖状ポリマー添加剤が水溶性エラストマー性 ABA ブロックポリマーであって、そこにおいて、B ブロックが < 0℃ の T_g および > 10 の重合度を有するエラストマー性ポリマーを含有し、かつ A ブロックが > 10℃ の T_g および < 20 の重合度を有する非エラストマー性のアクリル系またはメタ

40 クリル系ポリマーを含有する水溶性エラストマー性 ABA ブロックポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のインク組成物。

【0088】(実施態様 2) 前記 B ブロックが、-50~80℃ の T_g および 20~40 の重合度を有し、かつ A ブロックが 50~100℃ の T_g および 5~10 の重合度を有することを特徴とする実施態様 1 に記載のインク組成物。

【0089】(実施態様 3) 前記 ABA ブロックポリマーが、

(a) n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸/2-エトキシト リエチレングリコールメタクリレート

／／*n*-ブチルメタクリレート (5／3／30／5) ;

(b) ベンジルメタクリレート／メタクリル酸／2-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート／ベンジルメタクリレート (5／3／30／5) ; および
(c) *n*-ブチルメタクリレート／ジメチルアミノエチルメタクリレート／2-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート／*n*-ブチルメタクリレート (5／5／30／5) ;

からなる群から選ばれることを特徴とする実施態様 1 に記載のインク組成物。

【0090】(実施態様 4) 前記直鎖状ポリマー添加剤が、中和されたアクリル酸およびメタクリル酸を含有するポリマーからなる群から選ばれるアニオン性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のインク組成物。

【0091】(実施態様 5) 前記アニオン性ポリマーがブロックポリマーであることを特徴とする実施態様 4 に記載のインク組成物。

【0092】(実施態様 6) 前記アニオン性ポリマーが、

(a) ベンジルメタクリレート／メタクリル酸 (90／10) ;

(b) ベンジルメタクリレート／メタクリル酸 (90／10) ;

(c) ベンジルメタクリレート／メタクリル酸 (60／40) ;

(d) ベンジルメタクリレート／メタクリル酸 (80／20) ;

(e) *n*-ブチルメタクリレート／メタクリル酸 (85／15) ;

(f) *n*-ブチルメタクリレート／アクリル酸 (90／10) ;

(g) *n*-ブチルメタクリレート／アクリル酸 (85／15) ;

(h) *n*-ブチルメタクリレート／アクリル酸 (70／30) ; および

(i) *n*-ブチルメタクリレート／アクリル酸 (60／40) ;

からなる群から選ばれることを特徴とする実施態様 4 に記載のインク組成物。

【0093】(実施態様 7) 前記直鎖状ポリマー添加剤が、中和されたアミンを含有するポリマー、および 4 級化されたアミンを含有するポリマーからなる群から選ばれるカチオン性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のインク組成物。

【0094】(実施態様 8) 前記カチオン性ポリマーが、

(a) *n*-ブチルメタクリレート／2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (80／20) 重量パーセン

ト ;

(b) *n*-ブチルメタクリレート／2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (90／20) 重量パーセント ;

(c) ブチルメタクリレート／2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (90／10) ; および

(d) 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート・ホモポリマー ;

からなる群から選ばれることを特徴とする実施態様 7 に記載のインク組成物。

【0095】(実施態様 9) 前記直鎖状ポリマー添加剤が、β-ジケトンアセトアセトキシ基を含有する水分散性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のインク組成物。

【0096】(実施態様 10) 前記直鎖状ポリマーが

(a) 炭素数 1~12 のアルキルを有するアルキルメタクリレートまたはアルキルアクリレート、重含性ビニル芳香族モノマー、ビニルピロリドン、またはそれら混合物を 5~80 重量%と、(b) アセトアセトキシ

エチルメタクリレートまたはアクリレートを 5~40 重量%と、(c) アクリル酸またはメタクリル酸を 5~15 重量%とを含有し、そこにおいて、アクリル系ポリマーの重量平均分子量が 5,000~30,000 である

ことを特徴とする実施態様 9 に記載のインク組成物。

【0097】(実施態様 11) 前記直鎖状ポリマー添加剤が、エチレンオキシド含有ポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のインク組成物。

【0098】(実施態様 12) 前記エチレンオキシド含有ポリマーが、一般式 :

【0099】

【化 2】

$\text{CH}_2 = \text{CRC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_1$

(式中、R=H またはメチルであり、R₁=炭素数 1~4 のアルキルあるいはフェニルであり、n=1~20 である) のオリゴエーテル部分を有するモノマーから製造されるポリマーであることを特徴とする実施態様 11 に記載のインク組成物。

【0100】(実施態様 13) 前記エチレンオキシド含有ポリマーが、(a) 2-エトキシエチレングリ

コールメタクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸 (30／60／10 重量パーセント)、および (b) 2-エトキシエチレングリコールメタクリレート／ベンジルメタクリレート／2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (50／40／10 重量パーセント)、からなる群から選ばれることを特徴とする実施態様 12 に記載のインク組成物。

【0101】(実施態様 14) 前記直鎖状ポリマー添加剤が、インク組成物の全重量に対して 0.5~20 重量%の量で存在することを特徴とする請求項 1 に記載のインク組成物。

【0102】(実施態様15) 前記直鎖状ポリマー添加剤が、インク組成物の全重量に対して1~20重量%の量で存在することを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【0103】(実施態様16) 前記ポリマー分散剤がブロックポリマーであり、かつ前記インク組成物が、イ

ンク組成物の全重量に対して約0.1~8重量%の顔料と、0.1~8重量%のブロックポリマーと、70~99.8重量%の水溶性担体媒質と、0.5~20重量%の直鎖状ポリマー添加剤とを含有することを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

フロントページの続き

- (72)発明者 ショアウ ファ マー
アメリカ合衆国 19317 ペンシルバニア州
チャッツフォード コンステイテューション
ドライブ 29
- (72)発明者 ハリー ジョーゼフ スピネリ
アメリカ合衆国 19802 デラウエア州
ウィルミントン ビッグ ロック ドライブ
4604
- (72)発明者 キャサリン アミ パールスティン
アメリカ合衆国 19810 デラウエア州
ウィルミントン ブランディウッド
ドライブ 2134

- (72)発明者 ワイフォン リュウ アントン
アメリカ合衆国 19803 デラウエア州
ウィルミントン パース ドライブ
6
- (56)参考文献 特開 平6-136311 (JP, A)
特開 平8-218026 (JP, A)
特開 平9-328644 (JP, A)
- (58)調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)
C09D 11/00 - 11/20